

CMU. EP 0572 003

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT

Full
Text

AN 1993-378928 [48] WPIDS
 DNC C1993-168201
 TI Ethylenic polymer compsns. prodn. with specific density and intrinsic viscosity - includes using multistage polymerisation over transition metal complex-organo aluminium cpd., giving good moulded appearance.
 DC A17
 IN AKIMARU, T; NAKACHO, K
 PA (IDEK) IDEMITSU KOSAN CO LTD
 CYC 9
 PI EP-----572003 A2 19931201 (199348)* EN 16p C08F-297-08
 R: BE DE ES FR GB IT NL SE
 JP--05331232 A 19931214 (199403) 13p C08F-010-02
 EP-----572003 A3 19940119 (199517) C08F-297-08
 JP---3264333 B2 20020311 (200220) 13p C08L-023-04
 ADT EP-----572003 A2 1993EP-0108582 19930527; JP--05331232 A 1992JP-0136942 19920528; EP-----572003 A3 1993EP-0108582 19930527; JP---3264333 B2 1992JP-0136942 19920528
 FDT JP---3264333 B2 Previous Publ. JP--05331232
 PRAI 1992JP-0136942 19920528
 REP No-SR.Pub; EP-----447035; EP-----500944; WO---9201723; WO---9215619
 IC ICM C08F-010-02; C08F-297-08; C08L-023-04
 ICS C08F-004-602; C08F-004-642; C08F-004-643; C08F-004-646; C08F-210-02
 AB EP 572003 A UPAB: 19940120
 Ethylenic polymer compsns. with density 0.94-0.97 g/cm² and intrinsic viscosity 1.5-6 dl/g are produced in a multi-stage process comprising: (a) polymerising ethylene or copolymerising ethylene and at least one higher olefinic monomer to form (1) an ethylenic polymer with density 0.940 g/cm³ or more and intrinsic viscosity 0.5-1.5 dl/g using a catalyst comprising: (A) a transition metal cpd.; (B) a cpd. forming an ionic complex with (A); and (C) an organo Al cpd.; and (b) copolymerising ethylene and at least one higher olefinic monomer to form (2) an ethylenic polymer having density not higher than (1) and intrinsic viscosity higher than (1) using the above catalyst; the wt. proportion of (1):(2) in the compsn. being 30-70:80-30.
 Pref. providing the succeeding step in performed in the presence of the ethylenic polymer produced in the preceding step, the order of steps (a) and (b) is arbitrary.
 USE/ADVANTAGE - The process provides compsns. retaining workability with good enviromental stress cracking resistance (ESCR), with minimised formation of low-melting components causing gum formation or scorching, giving moulded prods. with excellent appearance. Uses include injection and extrusion moulding typified by pipe mfr..
 Dwg. 0/0
 FS CPI
 FA AB
 MC CPI: A02-A06; A04-G02A; A04-G06A; A09-A05

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331232

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/02	MSU	9053-4J		
4/642	MFG	9053-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全13頁)

(21)出願番号 特願平4-136942

(22)出願日 平成4年(1992)5月28日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 秋丸 勉

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 中長 健二

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 エチレン系重合体組成物の製造方法

(57)【要約】

【目的】 耐環境応力亀裂性(ESCR)が高く、かつ目ヤニや焼けの原因となる低温融解成分の発生が少なく、熔融加工性が良好で、成形品の外観にも優れるエチレン系重合体組成物を提供すること。

【構成】 遷移金属化合物、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒を用い、(a)エチレン又はエチレンと他のオレフィンとを重合若しくは共重合させて密度が 0.940 g/cm^3 を超え、かつ極限粘度

$[\eta]$ が $0.5\sim 1.5$ デシリットル/gであるエチレン系重合体〔1〕30～70重量%を形成させる重合工程、及び(b)エチレンと他のオレフィンとを共重合させて、該エチレン系重合体〔1〕よりも密度が高くなく、かつ $[\eta]$ が高くて、 $1\sim 6$ デシリットル/gであるエチレン系共重合体70～30重量%を形成させる工程からなる多段重合を行い、密度が $0.94\sim 0.97\text{ g/cm}^3$ で、 $[\eta]$ が $1.5\sim 6$ デシリットル/gのエチレン系重合体組成物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 遷移金属化合物、(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び (C) 有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒を用いてエチレン系重合体組成物を製造するに当り、

(a) エチレン又はエチレンと他のオレフィンとを重合若しくは共重合させて密度が 0.940 g/cm^3 を超え、かつ極限粘度 $[\eta]$ が $0.5\sim 1.5$ デシリットル/gであるエチレン系重合体〔1〕 $30\sim 70$ 重量%を形成させる重合工程、及び (b) エチレンと他のオレフィンとを共重合させて、密度が上記エチレン系重合体〔1〕よりも高くなく、極限粘度 $[\eta]$ が該エチレン系重合体〔1〕よりも高く、かつ $1\sim 6$ デシリットル/gであるエチレン系重合体〔2〕 $70\sim 30$ 重量%を形成させる重合工程、からなる多段重合を行うことを特徴とする密度が $0.94\sim 0.97\text{ g/cm}^3$ であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が $1.5\sim 6$ デシリットル/gであるエチレン系重合体組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエチレン系重合体組成物の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、耐環境応力亀裂性(ESCR)が高く、成形時に目ヤニ、焼けの原因となる低温融解成分の発生が少なく、成形品の外観に優れるエチレン系重合体組成物を、2段階重合法によって効率良く製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エチレン系重合体の製造方法として、チーグラ型オレフィン重合触媒を用いる方法が知られている。しかしながら、従来のチーグラ型オレフィン重合触媒を用いると、生成ポリマーの分子量分布及び組成分布がそれほど狭くないため、加工性については特に問題はないものの、密度を低下させていくと目ヤニ、焼けの原因となる低温融解成分が増加し、また密度を変えずにESCRを飛躍的に増大させることが難しいという問題があった。一方、近年、新しいチーグラ型オレフィン重合触媒として、遷移金属化合物、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒が注目されている。そして、この新しいチーグラ型オレフィン重合触媒を用いて得られる重合体は、組成分布が狭く、分岐を多数含有した低温融解成分が少ないことから導入した全ての分岐がESCR向上に有効に働く結果、密度を変えずにESCRを向上させることができるという利点を持っている。しかしながら、分子量分布が狭いため、加工性が悪く、用途によっては熔融特性の改良が必要であり、殊に成形速度を速くすると、成形物の肌荒れやメルトフラクチュアが発生しやすくなるなどの欠点を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような

事情の下で、加工性、ESCR等の特性を保持するとともに、成形時に目ヤニ、焼けの原因となる低温融解成分の発生が少なく、成形品の外観に優れるエチレン系重合体組成物を効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

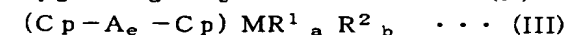
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、触媒として、遷移金属化合物、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒を用い、特定の2段階重合法を採用することにより、その目的を達成することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、(A) 遷移金属化合物、(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び (C) 有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒を用いてエチレン系重合体組成物を製造するに当り、(a) エチレン又はエチレンと他のオレフィンとを重合若しくは共重合させて密度が 0.940 g/cm^3 を超え、かつ極限粘度 $[\eta]$ が $0.5\sim 1.5$ デシリットル/gであるエチレン系重合体〔1〕 $30\sim 70$ 重量%を形成させる重合工程、及び (b) エチレンと他のオレフィンとを共重合させて、密度が上記エチレン系重合体〔1〕よりも高くなく、極限粘度 $[\eta]$ が該エチレン系重合体〔1〕よりも高く、かつ $1\sim 6$ デシリットル/gであるエチレン系重合体〔2〕 $70\sim 30$ 重量%を形成させる重合工程、からなる多段重合を行うことを特徴とする密度が $0.94\sim 0.97\text{ g/cm}^3$ であり、かつ極限粘度 $[\eta]$ が $1.5\sim 6$ デシリットル/gであるエチレン系重合体組成物の製造方法を提供するものである。

【0006】本発明の方法においては、触媒として、

(A) 遷移金属化合物、(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物及び (C) 有機アルミニウム化合物を主成分とするものが用いられる。ここで、(A) 成分である遷移金属化合物としては、周期律表のIVB族、VB族、VIB族、VIIB族及びVIII族に属する遷移金属を含む遷移金属化合物を用いることができる。上記遷移金属としては、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、マンガン、ニッケル、パラジウム又は白金などが好ましく、特にジルコニウム、ハフニウム、チタン、ニッケル、パラジウムが好ましい。このような遷移金属化合物としては、種々のものが挙げられるが特にIVB族、VIII族の遷移金属を含む化合物、中でも周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム、ジルコニウム又はハフニウムを含有する化合物を好適に用いることができる。特に、一般式



又は一般式

3

MR¹, R², R³, R⁴, . . . (IV)

で示される化合物やその誘導体が好適である。

【0007】前記一般式 (I) ~ (IV) において、Mはチタン、ジルコニウム又はハフニウムなどの周期律表第IVB族遷移金属を示し、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドロインデニル基、置換テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基などの環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。R¹, R², R³ 及び R⁴ はそれぞれ独立にσ結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基などの配位子を示し、σ結合性の配位子としては、具体的には水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1~20のアシルオキシ基、アリル基、置換アリル基、ケイ素原子を含む置換基などを例示でき、またキレート性の配位子としては、アセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基などを例示できる。Aは共有結合による架橋を示す。

a, b, c 及び d はそれぞれ独立に0~4の整数、eは0~6の整数を示す。R¹, R², R³ 及び R⁴ はその2以上が互いに結合して環を形成してもよい。上記Cpが置換基を有する場合には、該置換基は炭素数1~20のアルキル基が好ましい。(II)式及び(III)式において、2つのCpは同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。

【0008】上記 (I) ~ (III) 式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基；イソプロピルシクロペンタジエニル基；1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基；テトラメチルシクロペンタジエニル基；1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基；1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基；1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基；ペンタメチルシクロペンタジエニル基；トリメチルシリルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。また、上記 (I) ~

(IV) 式における R¹ ~ R⁴ の具体例としては、例えばハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、炭素数1~20のアシルオキシ基としてヘプタデシルカルボニルオキシ基、ケイ素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基、ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジ

4

エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類、アセトニトリル；ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリメチルアミン；トリエチルアミン；トリブチルアミン；N, N-ジメチルアニリン；ピリジン；2, 2'-ビピリジン；フェナントリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、鎖状不飽和炭化水素として、エチレン；ブタジエン；1-ペンテン；イソプレン；ペンタジエン；1-ヘキセン及びこれらの誘導体、環状不飽和炭化水素として、ベンゼン；トルエン；キシレン；シクロヘプタトリエン；シクロオクタジエン；シクロオクタトリエン；シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体などが挙げられる。また、上記 (III) 式における A の共有結合による架橋としては、例えば、メチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1, 1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋などが挙げられる。

【0009】前記一般式 (I) で表される化合物としては、例えば、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメチルチタン、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリフェニルチタン、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリベンジルチタン、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリクロロチタン、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)トリメトキシチタン、(シクロペンタジエニル)トリメチルチタン、(シクロペンタジエニル)トリフェニルチタン、(シクロペンタジエニル)トリベンジルチタン、(シクロペンタジエニル)トリクロロチタン、(シクロペンタジエニル)トリメトキシチタン、(メチルシクロペンタジエニル)トリメチルチタン、(メチルシクロペンタジエニル)トリフェニルチタン、(メチルシクロペンタジエニル)トリベンジルチタン、(メチルシクロペンタジエニル)トリクロロチタン、(メチルシクロペンタジエニル)ジメチル(メトキシ)チタン、(ジメチルシクロペンタジエニル)トリクロロチタン、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリクロロチタン、(トリメチルシクロペンタジエニル)トリメチルチタン、(テトラメチルシクロペンタジエニル)トリクロロチタンなど、さらにはこれらにおいて、チタンをジルコニウム又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0010】前記一般式 (II) で表される化合物としては、例えばビス(シクロペンタジエニル)ジメチルチタン、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルチタン、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルチタン、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルチタン、ビス(シクロペンタジエニル)ジメトキシチタン、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタン、ビス(シクロペンタ

5

ジエニル) ジヒドリドチタン, ビス (シクロペンタジエニル) モノクロモノヒドリドチタン, ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジメチルチタン, ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジクロロチタン, ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジペンジルチタン, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジメチルチタン, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロチタン, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジペンジルチタン, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) クロロメチルチタン, ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ヒドリドメチルチタン, (シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジクロロチタンなど、さらにはこれらにおいて、チタンをジルコニウム又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0011】また、前記一般式 (III) で表される化合物としては、例えばエチレンビス (インデニル) ジメチルチタン, エチレンビス (インデニル) ジクロロチタン, エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジメチルチタン, エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジクロロチタン, ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジメチルチタン, ジメチルシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジクロロチタン, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルチタン, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジクロロチタン, [フェニル (メチル) メチレン] (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルチタン, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (9-フルオレニル) ジメチルチタン, エチレン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルチタン, シクロヘキサリデン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルチタン, シクロペンチリデン (9-フルオレニル) (シクロペン

6

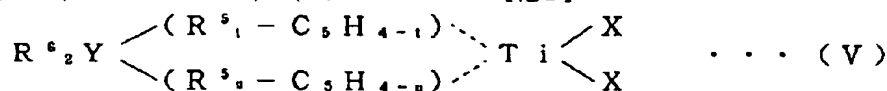
タジエニル) ジメチルチタン, シクロブチリデン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルチタン, ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルチタン, ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジクロロチタン, ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) ジメチルチタン, ジメチルシリレンビス (インデニル) ジクロロチタンなどが、さらには、これらにおいて、チタンをジルコニウム又はハフニウムに置換して化合物が挙げられる。

【0012】さらに、前記一般式 (IV) で表される化合物としては、例えばテトラメチルチタン, テトラペンジルチタン, テトラメトキシチタン, テトラエトキシチタン, テトラブトキシチタン, テトラクロロチタン, テトラプロモチタン, ブトキシトリクロロチタン, ブトキシジクロロチタン, ビス (2, 5-ジ-tert-ブチルフェノキシ) ジメチルチタン, ビス (2, 5-ジ-tert-ブチルフェノキシ) ジクロロチタン, チタンビス (アセチルアセトナート) など、さらには、これらにおいて、チタンをジルコニウム又はハフニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0013】さらに、(A) 成分として、前記一般式 (III) の中で、置換若しくは無置換の2個の共役シクロペンタジエニル基 (但し、少なくとも1個は置換シクロペンタジエニル基である) が周期律表のIVA族から選ばれる元素を介して互いに結合した多重配位性化合物を配位子とするチタン化合物を好適に用いることができ、これによりアイソタクティシティが高く、かつ高分子量、高融点のアイソタクチックポリオレフィンを得ることができる。このような化合物としては、例えば一般式 (V)

【0014】

【化1】



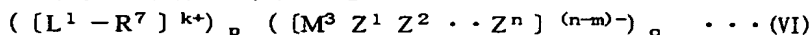
【0015】で表される化合物またはその誘導体を挙げることができる。

【0016】前記一般式 (V) 中のYは炭素, ケイ素, ゲルマニウム又はスズ原子, $R^5_t - C_5H_{4-t}$ 及び $R^5_u - C_5H_{4-u}$ はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基, t及びuは1~4の整数を示す。ここで、 R^5 は水素原子, シリル基又は炭化水素基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。また、少なくとも片方のシクロペンタジエニル基には、Yに結合している炭素の隣の少なくとも片方の炭素上に R^5 が存在する。 R^6 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基を示す。Xは水素原子, ハロゲン原子, 炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール

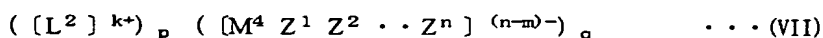
基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基または炭素数1~20のアルコキシル基を示す。Xは互いに同一であっても異なってもよく、 R^6 も互いに同一であっても異なってもよい。

【0017】上記一般式 (V) における置換シクロペンタジエニル基としては、例えばメチルシクロペンタジエニル基; エチルシクロペンタジエニル基; イソプロピルシクロペンタジエニル基; 1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基; 1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基; 1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基; 1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。Xの具体例としては、ハロゲン原子としてF, Cl, Br, I、炭素数1~20のアルキル基としてメチル基, エチル基, n-プロピル基, イソプロピル

基、*n*-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。 R^6 の具体例としてはメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基などが挙げられる。このような一般式(V)の化合物としては、例えばジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリドさらには、チタンをジルコニウム又はハフニウムに置換した化合物を挙げるこ



又は

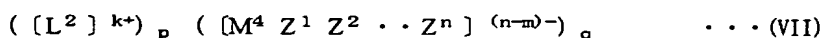
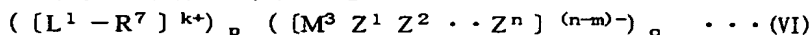


(但し、 L^2 は M^5 、 R^8 、 R^9 、 M^6 、 R^{10} 、C又は R^{11} 、 M^6 である) [式中、 L^1 はルイス塩基、 M^3 及び M^4 はそれぞれ周期律表のVB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素、好ましくはIIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素、 M^5 及び M^6 はそれぞれ周期律表のIIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIII族、IA族、IB族、IIA族、IIB族及びVIIA族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^n$ はそれぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^n$ はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^7 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基を示し、 R^8 及び R^9 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{10} は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{11} はテトラフェニルポルフィリン、フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 m は M^3 、 M^4 の原子価で1~7の整数、 n は2~8の整数、 k は $[L^1 - R^7]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1~7の整数、 p は1以上の整数、 $q = (p \times k) / (n - m)$ である。]で表される化合物である。

【0019】ここで、上記 L^1 で示されるルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、*N*-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、*N*、*N*-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、*p*-ブ

ができる。

【0018】また、(B)成分として、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物が用いられる。この化合物としては、前記(A)成分のチタン化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるものであればいずれのものでも使用できるが、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を好適に使用することできる。このようなカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物としては、一般式



ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィンなどのフォスフィン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、エチルベンゾエートなどのエステル類などが挙げられる。

【0020】また、 M^3 及び M^4 の具体例としては、B、Al、Si、P、As、Sbなど、好ましくはB又はP、 M^3 の具体例としては、Li、Na、Ag、Cu、Br、Iなど、 M^4 の具体例としては、Mn、Fe、Co、Ni、Znなどが挙げられる。 $Z^1 \sim Z^n$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基；ジエチルアミノ基；炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基としてフェノキシ基；2, 6-ジメチルフェノキシ基；ナフチルオキシ基、炭素数1~20のアルキル基としてメチル基；エチル基；*n*-プロピル基；イソプロピル基；*n*-ブチル基；*n*-オクチル基；2-エチルヘキシル基、炭素数6~20のアリール基；アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基；*p*-トリル基；ベンジル基；4-*t*-ブチルフェニル基；2, 6-ジメチルフェニル基；3, 5-ジメチルフェニル基；2, 4-ジメチルフェニル基；2, 3-ジメチルフェニル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基として

-フルオロフェニル基；3, 5-ジフルオロフェニル基；ペンタクロロフェニル基；3, 4, 5-トリフルオロフェニル基；ペンタフルオロフェニル基；3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、ハロゲン原子としてF、Cl、Br、I、有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基が挙げられる。 R^7 、 R^{10} の具体例としては先に挙げたものと同様なものが挙げられる。

R⁸ 及び R⁹ の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1～6であり、置換されたアルキル基の数は1～5の整数である。

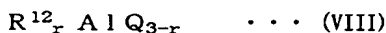
【0021】上記一般式(VI)、(VII)の化合物の中では、M³、M⁴が硼素であるものが好ましい。一般式

(VI)、(VII)の化合物の中で、具体的には、下記のもの
 が特に好適に使用できる。例えば、一般式(VI)の化合物
 としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、
 テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、
 テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テ
 トラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラ
 フェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム、
 テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニ
 ウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニ
 ウム、テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニ
 ウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、
 テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニ
 ル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチ
 ル(2-シアノピリジニウム)、テトラフェニル硼酸トリ
 メチルスルホニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルメチ
 ルスルホニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼
 酸トリエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフ
 エニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラ
 (ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニ
 ウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラブ
 チルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)
 硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオ
 ロフェニル)硼酸[メチルトリ(n-ブチル)アンモニ
 ウム]、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸[ベン
 ジルトリ(n-ブチル)アンモニウム]、テトラ(ペン
 タフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウ
 ム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリ
 フェニルアンモニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニ
 ル)硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラ(ペ
 ンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム、テトラ(ペ
 ンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テ
 トラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニ
 ウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチ
 ルアニリニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼
 酸ジメチル(m-ニトロアニリニウム)、テトラ(ペン
 タフルオロフェニルメチル)硼酸ジメチル(p-プロモア
 ニリニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸
 ピリジニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸
 (p-シアノピリジニウム)、テトラ(ペンタフルオロ
 フェニル)硼酸(N-メチルピリジニウム)、テトラ

(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-ベンジルピリジ
 ニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸(O
 -シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラ(ペンタ
 フルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-メチルピリ
 ジニウム)、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸
 (p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム)、テトラ
 (ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルスルホニウ
 ム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルジ
 メチルスルホニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニ
 ル)硼酸テトラフェルホスホニウム、テトラ(3, 5-
 ジトリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニ
 ウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウムト
 ウなどが挙げられる。

【0022】一方、一般式(VII)の化合物としては、テ
 トラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸
 銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸
 (テトラフェニルボルフィリンマンガン)、テトラ(ペ
 ンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラ
 (ペンタフルオロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニ
 ウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸アセチル
 フェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼
 酸ホルミルフェロセニウム、テトラ(ペンタフルオロフ
 エニル)硼酸シアノフェロセニウム、テトラ(ペンタフ
 ルオロフェニル)硼酸銀、テトラ(ペンタフルオロフェ
 ニル)硼酸トリチル、テトラ(ペンタフルオロフェニ
 ル)硼酸リチウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)
 硼酸ナトリウム、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼
 酸(テトラフェニルボルフィリンマンガン)、テトラ
 (ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルボル
 フィリン鉄クロライド)、テトラ(ペンタフルオロフェ
 ニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリン亜鉛)、テ
 トラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、ヘキサ
 フルオロアンチモン酸銀などが挙げられる。また、前記
 一般式(VI)、(VII)以外の化合物としては、例えば、
 トリ(ペンタフルオロフェニル)硼酸、トリ[3, 5-
 ジ(トリフルオロメチル)フェニル]硼酸、トリフェニ
 ル硼酸なども使用することができる。

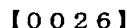
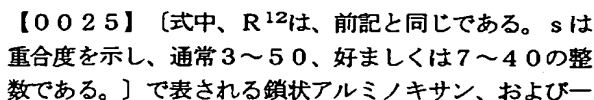
【0023】(C)成分である有機アルミニウム化合物
 としては、一般式(VIII)



[式中、R¹²は、炭素数1～20、好ましくは1～12
 のアルキル基、アルケニル基、アリーールアルキル基など
 の炭化水素基、Qは水素原子、炭素数1～20のアルコ
 キシ基またはハロゲン原子を示し、rは1～3の数であ
 る。]で表される化合物、一般式(IX)

【0024】

【化2】



【0028】前記一般式 (VIII), (IX) 及び (X) の化合物の中で好ましいものは、炭素数3以上のアルキル基、なかでも分枝アルキル基を少なくとも一種有するアルキル基含有アルミニウム化合物又はアルミノキサンである。特に好ましいのは、トリイソブチルアルミニウム又は重合度7以上のアルミノキサンである。このトリイソブチルアルミニウム又は重合度7以上のアルミノキサンあるいはこれらの混合物を用いた場合には、高い活性を得ることができる。前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に制限はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。

【0029】また、前記一般式(VIII)で表される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

【0030】本発明においては、重合触媒として、上述したような触媒が用いられるが、この触媒系としては、

(1) 前記 (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を別々に反応系に加えてなる触媒を用いてもよく、また

(2) 前記(A)成分と(B)成分と(C)成分とを予め接触させて得られた反応物を用いてもよい。なお、適当な担体に担持させた形態のものでもよい。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以

外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 、 Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。一方、上記以外の無機担体として、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などのマグネシウム化合物やその錯塩、あるいは $\text{MgR}^{13}_x\text{X}^1_y$ で表される有機マグネシウム化合物などを挙げることができる。ここで、 R^{13} は炭素数1～20のアルキル基炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 X^1 はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 x は0～2、 y は0～2である。

【0031】また、有機担体としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。ここで、用いられる担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1~300 μm 、好ましくは10~200 μm 、より好ましくは20~100 μm である。粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常1~1000 m^2/g 、好ましくは50~500 m^2/g 、細孔容積は通常0.1~5 cm^3/g 、好ましくは0.3~3 cm^3/g である。比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる(ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、第60巻、第309ページ(1983年)参照)。さらに、上記担体は、通常150~1000℃、好ましくは200~800℃で焼成して用いることが望ましい。

【0032】上記（１）における各触媒成分の使用量については、（Ａ）成分が0.0001～5ミリモル／リットル、好ましくは0.001～1ミリモル／リットル、

13

(B)成分が0.0001~5ミリモル/リットル、好ましくは0.001~1ミリモル/リットル及び(C)成分がA1原子換算で0.01~500ミリモル/リットル、好ましくは0.05~100ミリモル/リットルの範囲にあり、かつ(B)成分/(A)成分モル比が0.01~100、好ましくは0.5~10および(C)成分/(A)成分モル比が0.1~2000、好ましくは5~1000の範囲にあるように各成分を用いるのが望ましい。

【0033】一方、上記(2)においては、不活性溶媒中において不活性ガス雰囲気下、前記(A)成分と

(B)成分と(C)成分とを接触させるが、この際、

(A)成分が0.01~100ミリモル/リットル、

(B)成分が0.01~100ミリモル/リットル及び

(C)成分がA1原子換算で0.1~1000ミリモル/リットルの範囲にあるように各成分を用いるのが望ましく、特に次に示す条件

$0.5 < [B] / [A] < 5$

$0.5 < [C] / [A] < 500$

及び

$0.1 \text{ ミリモル/リットル} < [A]$

〔ここで式中、[A]は接触場での(A)成分のモル濃度、[B]は接触場での(B)成分のモル濃度、[C]は接触場での(C)成分のモル濃度(A1原子換算)を示す。〕を満たす場合、得られる接触物は重合活性が著しく向上する。上記[B]/[A]が0.5未満では活性の向上効果が認められないし、5を超えると(B)成分が無駄に使用される。また、[C]/[A]が0.5未満では活性の向上効果が不十分であるし、500を超えると(C)成分が無駄に使用され、製品ポリマー中に多量のアルミニウム成分が残留する。さらに[A]が0.1ミリモル/リットル未満では接触反応速度が遅く、活性向上効果を十分に発揮させることが困難である。

【0034】本発明においてはエチレン系重合体を2段階、すなわち(a)重合工程及び(b)重合工程に分けて製造することが必要である。該(a)重合工程においては、エチレンを単独重合させるか、又はエチレンと他のオレフィンとを共重合させて、密度が 0.94 g/cm^3 を超え、かつ極限粘度 $[\eta]$ が $0.5 \sim 1.5$ デシリットル/gであるエチレン系重合体〔1〕を形成させる。この段階で得られるエチレン系重合体〔1〕の密度が 0.94 g/cm^3 以下では、最終的に得られるエチレン系重合体組成物の剛性の低下などが起こる。また、該エチレン系重合体〔1〕の極限粘度 $[\eta]$ が 1.5 デシリットル/gを超えると、最終的に得られるエチレン系重合体組成物の成形性を改善するために有効なほどに分子量分布を拡げることができなくなり、 0.5 デシリットル/g未満では機械物性の低下、あるいは成型時の低温融解成分の増加を招く。

【0035】一方、(b)重合工程においては、エチレンと他のオレフィンとを共重合させて、密度が上記エチ

14

レン系重合体〔1〕よりも高くなく、極限粘度 $[\eta]$ が上記エチレン系重合体〔1〕よりも高く、かつ $1 \sim 6$ デシリットル/gの範囲にあるエチレン系共重合体〔2〕を形成させる。この段階の重合において得られるエチレン系共重合体〔2〕の密度が上記エチレン系重合体〔1〕よりも高いとESCRの改良効果が不十分となる。また、該エチレン系共重合体〔2〕の極限粘度 $[\eta]$ が 6 デシリットル/gを超えると上記エチレン系重合体〔1〕との相溶性が困難となり、最終で得られるエチレン系重合体組成物の物性が低下し、又、 1 デシリットル/g未満では該組成物の成形性を改善するために有効なほどに分子量分布を拡げることができない。

【0036】上記の2つの重合工程(a)及び(b)は任意の順序で施される。すなわち、(a)重合工程を施したのちに、得られたエチレン系重合体〔1〕の存在下に(b)重合工程を施してエチレン系共重合体〔2〕を形成してもよい。又、(b)重合工程を施したのち、得られたエチレン系共重合体〔2〕の存在下に(a)重合工程を施してエチレン系重合体〔1〕を形成させてもよい。いずれにしても両工程は順次的に施すことが必要である。換言すれば、後の段階で施される重合工程は、前の段階で形成された重合体の存在下で行わなければならない。このようにして得られたエチレン系重合体組成物の極限粘度 $[\eta]$ は $1.5 \sim 6$ デシリットル/gの範囲にあり、また密度は $0.94 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが必要である。また、該組成物に占めるエチレン系重合体〔1〕の割合は $30 \sim 70$ 重量%の範囲にあることが必要である。この割合が上記範囲を逸脱すると該組成物の分子量分布が有効に広がらず、かつ物性を悪化させる原因となる。分子量分布の拡大とエチレン系重合体組成物の物性バランスとの観点からは、 190°C の温度で 21.6 kg 荷重で測定した $MI_{21.6}$ と 2.16 kg 荷重で測定した $MI_{2.16}$ との比(FR)が $30 \sim 300$ 、好ましくは $50 \sim 200$ の範囲にあるのが望ましい。

【0037】本発明において用いられる他のオレフィンとしては、 α -オレフィンや非共役ジエンが挙げられる。ここで、 α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン；1-ヘキセン；1-オクテン；1-ノネン；1-デセン；1-ウンデセン；1-ドデセンなどの直鎖状モノオレフィン、3-メチルブテン-1；3-メチルペンテン-1；4-メチルペンテン-1；2-エチルヘキセン-1；2,2,4-トリメチルペンテン-1などの分岐鎖モノオレフィン、さらにスチレンなどの芳香核で置換されたモノオレフィンを挙げることができる。また、非共役ジエンとしては、炭素数 $6 \sim 20$ の直鎖状又は分岐鎖を有する非共役ジオレフィンが好ましい。例えば、1,5-ヘキサジエン；1,6-ヘプタジエン；1,7-オクタジエン；1,8-ノナジエン；1,9-デカジエン；2,5-ジメチル-1,5-ヘキ

サジエン；1，4-ジメチル-4-*tert*-ブチル-2，6-ヘプタジエンなどが挙げられる。さらに、1，5，9-デカトリエンなどのポリエン又は5-ビニル-2-ノルボルネンなどのエンドメチレン系環式ジエン類などを用いることができる。

【0038】これらのオレフィン是一種用いてもよく、又二種以上を組合わせて用いてもよい。本発明における重合様式については特に制限はないが、通常スラリー重合、気相重合、塊状重合、溶液重合、懸濁重合などが用いられるが、これらの中でスラリー重合及び気相重合が好適である。重合温度は、通常-100～250℃、好ましくは-50～200℃、特に好ましくは0～130℃である。また、反応原料に対する触媒の使用量は、原料モノマー/(A)成分(モル比)あるいは原料モノマー/(B)成分(モル比)が通常1～10⁸、好ましくは100～10⁵である。さらに、共重合時間は通常5分～10時間、好ましくは10分～5時間である。反応圧力は0～100kg/cm²G、好ましくは0～30kg/cm²Gである。本発明で得られるエチレン系重合体組成物の分子量の調節方法としては、各触媒成分の使用量、共重合温度の選択、水素存在下での共重合反応によることができる。また、共重合溶媒を用いる場合、その種類については特に制限はなく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。また、重合は無溶媒で行ってもよい。

【0039】本発明においては、前記触媒を用いて予備重合を行うことができる。この予備重合は、固体触媒成分に少量のオレフィンを接触させることにより行うことができ、従来技術を用いて行うことができる。予備重合に用いるオレフィンは、特に限定されることはなく、前記と同様のもの、例えばエチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。この予備重合には、本重合で用いられるオレフィンと同じオレフィンを用いるのが好ましい。予備重合温度は、通常-20～100℃、好ましくは-10～70℃、特に好ましくは0～50℃である。予備重合の溶媒としては、不活性炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素モノマーなどを用いることができる。これらの中で、特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は、無溶媒で行ってもよい。予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$ (135℃、デカリン中で測定)が0.2デシリットル/g以上が好ましく、特に0.5デシリットル/g以上が好ましい。また、

触媒中の遷移金属成分1ミリモルに対する予備重合生成物の量が、1～10000gの範囲が好ましく、特に10～1000gとなるように調整することが望ましい。

【0040】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳しく説明する。

製造例1

テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウムの製造

- 10 フェロセン3.7g(20.0ミリモル)と濃硫酸40ミリリットルとを室温で1時間反応させて、濃紺溶液が得た。これを1リットルの水に投入して攪拌し、得られた深青色水溶液を、Li[B(C₆F₅)₄]13.7g(20.0ミリモル)を含む水溶液500ミリリットルを加えた。生成した淡青色沈澱をろ取し、水500ミリリットルで5回洗浄した後、減圧乾燥したところ、目的生成物であるテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム([Fc][B(C₆F₅)₄])14.7gが得られた。

20 【0041】製造例2

テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウムの合成

- プロモペンタフルオロベンゼン152ミリモルとブチリチウム152ミリモルとから調製したペンタフルオロフェニルリチウムをヘキサン中で45ミリモルの三塩化硼素と反応させ、トリ(ペンタフルオロフェニル)硼素を白色固体として得た。得られたトリ(ペンタフルオロフェニル)硼素41ミリモルとペンタフルオロフェニルリチウム41ミリモルとを反応させ、リチウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素を白色固体として単離した。次に、リチウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素16ミリモルとジメチルアニリン塩酸塩16ミリモルとを水中で反応させることにより、テトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム([PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄])を白色固体として11.4ミリモル得た。生成物が目的生成物であることは、¹H-NMR、¹³C-NMRで確認した。

【0042】実施例1

- 十分に乾燥して窒素で置換した1リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、トルエン350ミリリットルを装入し、系内の温度を70℃まで昇温した。次に、オートクレーブに直結する90ミリリットルのステンレス製容器にトルエン50ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム(i-Bu₃Al)[(C)触媒成分]0.2ミリモル、製造例1で得たテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム[(B)触媒成分]0.01ミリモル及びビスシクロペンタジエニルジメチルジルコニウム(Cp₂ZrMe₂)[(A)触媒成分]0.01ミリモルを加え、触媒を調製した。系内の圧力が3kg/cm²Gとなるよう水素を導入し、続いて全圧が10kg

17

／ cm^2 Gとなるようエチレンをオートクレーブに導入した後、触媒を投入して重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧 10 kg/cm^2 Gに保ち、 70°C で45分間重合を行った〔(a)工程〕。

【0043】系内の脱圧を実施した後、系内の温度を再び 70°C とした。水素を系内に 0.1 kg/cm^2 G導入した後、オートクレーブに直結する耐圧ガラス製容器にあらかじめ採取しておいた1-オクテン24ミリリットルを 5 kg/cm^2 Gのエチレン圧で圧入することで再び重合を開始した。エチレンは全圧を 5 kg/cm^2 Gに保つよう連続的に供給し、 70°C で20分間重合を行った〔(b)工程〕。少量のメタノールを重合系へ添加することで重合を停止し、得られた重合生成物は 80°C で減圧下12時間乾燥した。その結果、 138 g のエチレン系共重合体を得られた。このポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は 2.31 デシリットル/g であり、密度は 0.955 g/cm^3 であった。また、分子量分布の指標となるFRは157であった。このポリマーの沸騰ヘキサン可溶分は2.5重量%と少なかった。なお、上記の(a)工程だけの操作を行った場合には、 $[\eta]$ が 1.15 デシリットル/g 、密度が 0.963 g/cm^3 のポリマーが 77 g 得られた。重合条件及び結果を第1表～第3表に示す。

【0044】実施例2～5及び比較例1, 2

実施例1において、(A)触媒成分、(B)触媒成分及び(C)触媒成分の種類、量を第1表に示すように変え、かつ重合条件を第2表に示すように変えた以外は、実施例1と同様に実施した。なお、比較例1及び2は単段重合の場合である。これらの結果を第3表に示す。なお、第1表中 ZrBz_4 はテトラベンジルジルコニウムを示し、 Cp_2ZrCl_2 はビスシクロペンタジエニルジクロロジルコニウムを示す。

【0045】比較例3

①触媒

n-ヘプタン50ミリリットル中にマグネシウムジエトキシド 1.0 g および市販の無水硫酸マグネシウム 1.06 g を懸濁させ、さらに四塩化ケイ素 1.5 g とエタノール 1.6 g を加えて 80°C で1時間反応を行った。次いで、四塩化チタン5ミリリットルを加えて 98°C で3時間反

18

応させた。反応後、冷却静置し上澄み液を除去した。次に、新たにn-ヘプタン100ミリリットルを加えて攪拌、静置、上澄み液除去の操作を3回行った後、n-ヘプタン200ミリリットルを加えて固体触媒成分の分散液を得た。このもののチタン担持量を比色法により求めた結果、 1 g 当たり 42 mg のチタンが担持されていた。

【0046】②重合

十分に乾燥して窒素で置換した1リットルのステンレス製オートクレーブに、トルエン350ミリリットルを装入し、系内の温度を 80°C まで昇温した。次に、オートクレーブに直結する90ミリリットルのステンレス製容器にトルエン50ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 0.3 ミリモル 、上記比較例3①で得た固体触媒成分をチタン原子換算で 0.01 ミリモル 加え、触媒を調合した。系内の圧力が 3 kg/cm^2 Gとなるよう水素を導入した後、続いて全圧が 6 kg/cm^2 Gとなるようエチレンをオートクレーブに導入した後、触媒を投入して重合を開始した。連続的にエチレンを供給しながら全圧 6 kg/cm^2 Gに保ち、 80°C で20分間重合を行った〔(a)工程〕。系内の脱圧を実施した後、系内の温度を 70°C とした。水素を系内に 0.2 kg/cm^2 G導入した後、オートクレーブに直結する耐圧ガラス製容器にあらかじめ採取しておいた1-オクテン24ミリリットルを 3 kg/cm^2 Gのエチレン圧で圧入することで再び重合を開始した。エチレンは全圧を 3 kg/cm^2 Gに保つよう連続的に供給し、 70°C で10分間重合を行った〔(b)工程〕。少量のメタノールを重合系へ添加することで重合を停止し、得られた重合生成物は 80°C で減圧下12時間乾燥した。その結果、 165 g のエチレン系共重合体を得られた。このポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は 2.29 デシリットル/g であり、密度は 0.955 g/cm^3 であった。また、分子量分布の指標となるFRは170であった。なお、上記ポリマーの沸騰ヘキサン可溶分は5.2重量%であった。重合条件及び結果を第1表～第3表に示す。

【0047】

【表1】

第1表

	(A)触媒成分		(B)触媒成分		(C)触媒成分	
	種類	ミレル	種類	ミレル	種類	ミレル
実施例1	Cp_2ZrMe_2	0.01	$[\text{Fc}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	0.01	i-Bu ₃ Al	0.2
実施例2	ZrBz ₄	0.03	$[\text{Fc}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	0.03	i-Bu ₃ Al	0.6
実施例3	ZrBz ₄	0.02	$[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	0.03	i-Bu ₃ Al	3.0
実施例4	Cp_2ZrCl_2	0.006	$[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	0.01	i-Bu ₃ Al	0.6
実施例5	Cp_2ZrMe_2	0.01	$[\text{Fc}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	0.01	i-Bu ₃ Al	0.2
比較例1	Cp_2ZrMe_2	0.01	$[\text{Fc}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	0.01	i-Bu ₃ Al	0.2
比較例2	ZrBz ₄	0.03	$[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	0.03	i-Bu ₃ Al	0.6
比較例3	Ti, Mg, Cl が主成分	0.01	—	—	i-Bu ₃ Al	0.3

【0048】

20 【0049】

【表2】

【表3】

第2表

	(a) 重合工程					
	水素 分圧	1分圧	重合 γ-量	重合 温度	重合 時間	割合
	(kg/cm ² G)	(ml)	(ml)	(°C)	(分)	(wt%)
実施例1	3	7	—	70	45	60
実施例2	3	7	—	90	110	50
実施例3	3	7	—	90	110	55
実施例4	3	7	—	90	75	60
実施例5	3	7	—	80	30	60
比較例1	—	—	—	—	—	—
比較例2	—	—	—	—	—	—
比較例3	3	3	—	80	20	60

第2表(続き)

	(b) 重合工程						重合順序
	水素 分圧	エチレン 分圧	ポリ マ-量	重合 温度	重合 時間	割合	
	(kg/cm ² G)		(ml)	(℃)	(分)	(wt%)	
実施例1	0.1	5	2.4	70	20	40	(a)~(b)
実施例2	0.2	8	2.4	80	95	50	(a)~(b)
実施例3	0.2	8	2.4	80	70	45	(a)~(b)
実施例4	0.1	5	2.4	80	45	40	(a)~(b)
実施例5	0.1	5	2.4	70	15	40	(b)~(a)
比較例1	0.1	5	1.6	70	15	100	(b)のみ
比較例2	0.1	8	1.6	80	45	100	(b)のみ
比較例3	0.2	3	2.4	70	10	40	(a)~(b)

【0050】

【表4】

【0051】

【表5】

第3表

	生成ポリ マ-量 (g)	[η] (dl/g)	密度 (g/cm ³)	FR
実施例1	138	2.31	0.955	157
実施例2	57	2.53	0.954	163
実施例3	58	2.29	0.955	146
実施例4	115	2.18	0.956	176
実施例5	122	2.56	0.954	152
比較例1	60	2.35	0.953	33
比較例2	33	2.60	0.952	37
比較例3	165	2.29	0.955	170

第3表(続き)

	ESCR (時間)	沸騰ヘキサン 可溶分 (wt%)	ストランド 外観 ¹⁾
実施例1	180	2.5	良好
実施例2	195	2.3	良好
実施例3	140	2.3	良好
実施例4	120	2.6	良好
実施例5	270	2.1	良好
比較例1	30	2.4	劣化
比較例2	45	2.1	劣化
比較例3	105	5.2	良好

【0052】注1) ストランドの外観の評価は、キャピラリーレオメータを用い、190℃/高剪断応力下でストランドを押出し、その外観を目視で観察して行った。

【0053】

【発明の効果】本発明によると、耐環境応力亀裂性(ESCR)が高く、かつ目ヤニや焼けの原因となる低温融

解成分の発生少なく、熔融成形時における加工性が良好で成形品の外観に優れるエチレン系重合体組成物を容易に製造することができる。このエチレン系重合体組成物は、各種物性、熔融特性に優れており、射出成形用や押出成形用として、また、パイプ分野をはじめ各種用途に好適に用いられる。